

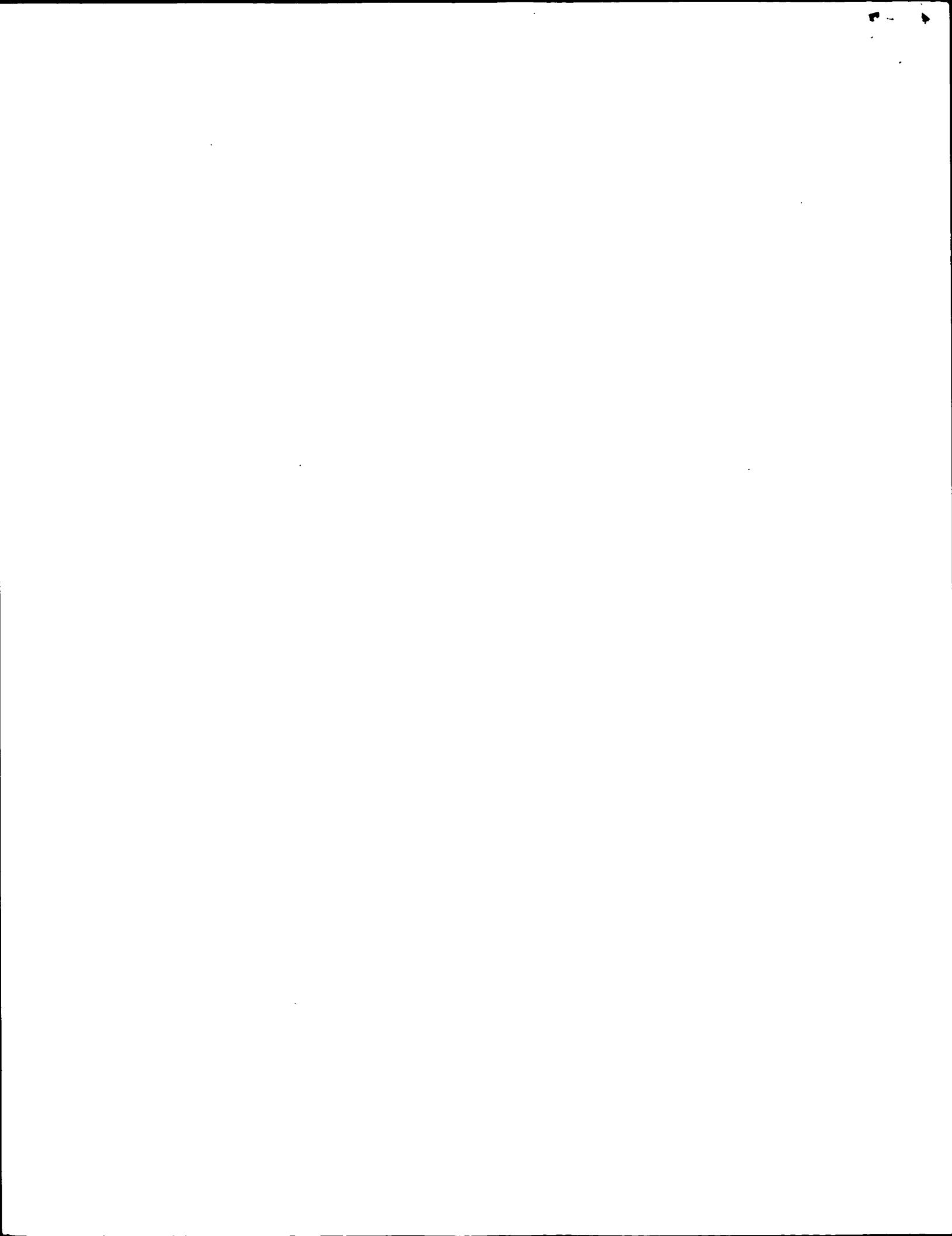
(29)

L8 ANSWER 1 OF 4 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD  
PI JP 09316023 A 19971209 (199808)\* 4p C07C057-05 <--  
AN 1998-082595 [08] WPIDS  
AB JP 09316023 A UPAB: 19980223

Production of (meth)acrylic acid comprises oxidising propane, or isobutane in gas phase using catalysts containing Mo, Sb, V, O and A (A = Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr, and/or Co ).

ADVANTAGE - (meth)acrylic acid can be prepd. in single process, and high yield.

Dwg.0/0



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-316023

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51)Int.C1. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C 57/05		2115-4H	C07C 57/05	
B01J 23/28			B01J 23/28	X
23/30			23/30	X
23/88			23/88	X
C07C 51/215		2115-4H	C07C 51/215	
			審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全4頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願平8-153465	(71)出願人 000003034 東亞合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成8年(1996)5月24日	(72)発明者 屠 新林 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亞合成株式会社名古屋総合研究所内 (72)発明者 高橋 衛 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亞合成株式会社名古屋総合研究所内 (72)発明者 石井 将和 東京都港区西新橋一丁目14番1号 東亞合 成株式会社内

(54)【発明の名称】(メタ)アクリル酸の製造方法

## (57)【要約】

【課題】プロパンまたはイソブタンを原料として、一段階で目的とする(メタ)アクリル酸を高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化反応させて(メタ)アクリル酸を製造するに際し、M<sub>o</sub>、S<sub>b</sub>、V<sub>o</sub>およびA<sub>o</sub>(A<sub>o</sub>は、Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた1組以上の元素を示す)を必須成分とする触媒を用いることを特徴とする(メタ)アクリル酸の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化反応させて(メタ)アクリル酸を製造するに際し、Mo、Sb、V、OおよびA(Aは、Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた1種以上の元素を示す)を必須成分とする触媒を用いることを特徴とする(メタ)アクリル酸の製造方法。

【請求項2】触媒におけるSb、VおよびA(Aは前記と同じ)のMoに対する原子比が、いずれも0.001～3.0であり、かつ触媒における酸素は前記Mo、Sb、VおよびAの各元素の原子価によって定まる請求項1記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。

【請求項3】触媒におけるVおよびSbが、いずれも加熱された後に触媒に導入されたものである請求項1または請求項2に記載の(メタ)アクリル酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化反応させることにより、(メタ)アクリル酸を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般的に(メタ)アクリル酸は、気相において触媒の存在下に高温で、プロピレンまたはイソブテンと酸素を接触反応させて(メタ)アクリロレインを製造し、さらにこれを酸素と接触反応させる二段酸化反応により製造されている。一方、原料としてのプロパンとプロピレンならびにイソブタンとイソブテンの価格差のため、また二段酸化反応に伴う複雑な工程を避けるために、プロパンあるいはイソブタンを出発原料として、一段階で(メタ)アクリル酸を製造する方法が各種検討されており、その際の触媒としては、例えば、V、PおよびTeからなる触媒(Catal. Today, 13, 679 (1992))、(VO)、P、O、(日本化学誌、Vol. 4, 354 (1992))、Ag、Bi、VおよびMoからなる触媒(特開平2-83348号公報)、BiMo<sub>x</sub>V<sub>y</sub>NbO<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub>KO<sub>3</sub>(USP-5198580)、Sb、PおよびMoからなる触媒(USP-4260822)、(VO)、P、O、+TeO<sub>2</sub>(特開平3-170445号公報)ならびにMo、Te、VおよびNbからなる触媒(特開平6-279351号公報)などが提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の触媒は、目的生成物である(メタ)アクリル酸の収率が低かったり、触媒の酸素による酸化工程およびプロパン酸化工程の二段階で反応を行うなど反応方式が複雑であるなどの欠点を有している。また、前記Mo、Te、VおよびNbからなる触媒は、高い収率で(メタ)アクリル酸が得られることが知られているが、Teを含む触媒

を酸化反応に使用すると、Teが蒸散し易く、触媒の劣化の原因になるため、Teを含有しない触媒の開発が望まれている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、プロパンまたはイソブタンから一段階で(メタ)アクリル酸を製造する工業的に有利な方法について鋭意検討した結果、Mo、Sb、V、Oおよびある特定の金属を必須成分とする触媒を使用することにより、触媒の劣化が少なく、かつ高収率で(メタ)アクリル酸が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明における第1発明は、プロパンまたはイソブタンを気相接触酸化反応させて(メタ)アクリル酸を製造するに際し、Mo、Sb、V、OおよびA(Aは、Nb、Ta、Sn、W、Ti、Ni、Fe、CrおよびCoからなる群から選ばれた1種以上の元素を示す)を必須成分とする触媒を用いることを特徴とする(メタ)アクリル酸の製造方法である。

## 【0005】また、第2発明は、前記触媒におけるS

b、VおよびA(Aは前記と同じ)のMoに対する原子比が、いずれも0.001～3.0であり、かつ触媒における酸素は前記Mo、Sb、VおよびAの各元素の原子価によって定まる第1発明の(メタ)アクリル酸の製造方法である。

【0006】さらに、第3発明は、触媒におけるVおよびSbが、いずれも加熱された後に触媒に導入されたものである第1発明または第2発明の(メタ)アクリル酸の製造方法である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明における触媒は、Mo、Sb、V、OおよびA(Aは前記と同じである)を必須成分とするものである。上記元素Aの中では、Nb、TaおよびWが好ましく、特に好ましくはNbである。また、前記触媒におけるSb、VおよびAのMoに対する原子比はいずれも0.001～3.0であるものが好ましく、いずれも0.01～2.0であるものが特に好ましい。また、前記触媒における酸素の割合は、前記Mo、Sb、VおよびAの各元素の原子価によって定まるものである。

【0008】前記触媒は公知の方法で調製することができる。例えば、調製方法として、まずMo、Sb、VおよびA(Aは前記と同じ)成分を含む各種化合物の溶液または懸濁液を、各金属成分の原子比が所要の原子比となる量混合させる。この金属成分を含む化合物としては、特に限定されないが、酸化物、塩化物、水酸化物、アンモニウム塩、硝酸塩およびアルコキシドなどが好適である。具体的には、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデン、酸化バナジウム、塩化アンチモン、酢酸アンチモン、酸化ニオブおよびメタバナジン酸アンモニウムなどが挙げられる。また、これらのう

ち特にV化合物とSb化合物またはVおよびSbを含む化合物は、それらの溶液または懸濁液の状態で予め加熱した後に、Moなどの他の成分を含む化合物の溶液または懸濁液を混合させるのが好ましい。詳細は不明であるが、このようにあらかじめ加熱を行うことにより、VおよびSbの原子状態が活性化され、本発明が対象とする後記酸化反応に好適になるのではないかと考えている。前記加熱の条件は、特に限定されないが、水溶液または懸濁液が還流状態を維持する方法および温度において、5~30時間加熱することが望ましい。

【0009】前記各金属成分を含む化合物を混合させた後、常法に従い、乾燥および焼成を行うことで目的の触媒を得ることができる。乾燥方法としては、通常用いられる蒸発乾固法、噴霧乾燥法および真空乾燥方法などが適用でき、一方、焼成方法としては、窒素およびアルゴン等の不活性ガス気流中あるいは空気および酸素等の酸素含有気流中に行なうことが望ましく、好ましい焼成方法における好適な温度は250~1000°Cであり、より好適な温度は350~900°Cである。焼成時間は特に制限はないが、好ましくは1~20時間である。

【0010】また、本発明における触媒は、無担体の状態でも使用可能であるが、シリカ、アルミナ、シリカアルミナおよびシリコンカーバイドなどの担体に前記金属成分を担持させたものを触媒として使用してもよい。これら担体への前記金属成分の担持方法としては、公知の方法が制限なく採用できるが、例えば、各金属成分を含む化合物の溶液または懸濁液を担体へ含浸させた後、前記の方法で乾燥および焼成するのが好適である。また、触媒の形状、大きさおよび粒径分布等は、特に制限はなく、反応槽の構造によって任意に選択することができ、触媒の形状としては粉末状または成形体である顆粒状、球状、円柱状および円筒状等が挙げられる。

【0011】本発明における(メタ)アクリル酸の製造方法は、前記触媒の存在下に、原料であるプロパンまたはイソブタンならびに酸素含有ガスを同時に反応器に導入して反応させるものである。プロパンまたはイソブタンならびに酸素含有ガスは別々にまたはあらかじめ混合させた状態でも反応器に導入できる。反応の原料であるプロパンおよびイソブタンは、特別な処理を施すことなく市販品をそのまま利用できるが、副反応等を抑制させるため、できるだけ高純度のものが望ましい。また他方の原料である酸素含有ガスとしては、空気および酸素ガスならびにこれらを窒素、スチームおよび炭酸ガス等の不活性ガスで希釈したものが挙げられるが、安全の面およびコストの面から空気が最も好適である。前記プロパンまたはイソブタンならびに酸素含有ガスの混合割合は特に限定されないが、反応に使用する酸素含有ガスの量は、それが空気の場合はプロパンまたはイソブタンの量に対して、容積比率で30倍以下とするのが好ましく、0.2~20倍の範囲とするのが特に好ましい。触媒の

充填方法の違いによる反応方式としては、固定床、移動床および流動床など特に限定なく利用することができる。反応条件は特に限定されないが、好ましい反応の好適な反応温度は300~600°Cであり、より好ましくは350~500°Cである。またガス空間速度(以下SVという)としては300~5000/hrであることが好ましい。

【0012】プロパンを原料とするアクリル酸の製造を例にとれば、前記反応において目的物であるアクリル酸の他にプロピレン、一酸化炭素、二酸化炭素および酢酸等が副生するが、これらはその沸点差を利用した蒸留などの精製操作を行なうことにより、アクリル酸と分離することができる。また、この副生成物の中で、プロピレンはアクリル酸の中間体であり、分離した後、原料のプロパンに混合して、再度反応に利用することができる。ただしこのプロピレンの混合割合は、反応への影響を考慮し、プロパンに対して20容積%以下であることが望ましい。

### 【0013】

20 【実施例】以下実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

500mlのガラス製フラスコに蒸留水259mlを加え、攪拌下に、メタバナジン酸アンモニウム12.3gを加えて加熱溶解させた後、三酸化アンチモン12.7gを加えて12時間加熱還流させた。得られた混合物にモリブデン酸アンモニウム61.0g、ならびに亜硫酸26.3gおよびニオブ酸6.5gを180mlの蒸留水に加熱溶解したものを順次加え、温度50°Cの条件で30分間攪拌を行なった。得られたスラリーを加熱濃縮し、さらに120°Cで3時間乾燥させ、窒素気流中、600°Cで2時間焼成し、Mo/Sb/V/Nbの原子比が1.0/0.25/0.3/0.1である触媒を得た。得られた触媒を16~30メッシュに粉碎した後、その1.5g(容積1.5ml)を、8mmφの石英製の反応管に充填して、プロパン4.4容積%、酸素7.0容積%、窒素26.3容積%および水蒸気62.3容積%の混合ガスをSV=1800/hrの条件で反応管に供給し、反応温度400°Cで10時間反応させた。その結果を後記表1に示す。表1におけるプロパン転化率(%)およびアクリル酸選択率(%)は、以下の式に基づいて計算した(いずれもモル数により計算した)。

- ・プロパン転化率(%)=(供給したプロパン-未反応のプロパン)/供給したプロパン
  - ・アクリル酸選択率(%)=生成したアクリル酸/(供給したプロパン-未反応のプロパン)
- また、表1の触媒組成における酸素の比率を示すXは、その他の元素の原子価によって定まる。

### 【0014】実施例2

実施例1と同一の触媒を用い、反応温度を410°Cとし

た以外は、実施例1と同様な条件で反応させた。その結果を後記表1に示す。

#### 【0015】実施例3

実施例1と同一の触媒を用い、プロパン4.4容積%、酸素7.0容積%、窒素57.6容積%および水蒸気31.0容積%の混合ガスをSV=1800/hrおよび反応温度380°Cの条件で10時間反応させた。その結果を後記表1に示す。

#### 【0016】実施例4

500mlのガラス製フラスコに蒸留水259mlを加え、攪拌下に、メタバナジン酸アンモニウム12.3gを加えて加熱溶解させた後、酢酸アンチモン26.0g、モリブデン酸アンモニウム61.0g、ならびに亜酸26.3gおよびニオブ酸6.5gを180mlの蒸留水に加熱溶解したものを順次加え、温度50°Cの条件下30分間攪拌を行った。以後は実施例1と同様な方法で調製し、Mo/Sb/V/Nbの原子比が1.0/0.25/0.3/0.1である触媒を調製した。得られた触媒を16~30メッシュに粉碎した後、その1.5g(1.5ml)を用いて、プロパン4.4容積%、酸素7.0容積%、窒素26.3容積%および水蒸気62.3容積%の混合ガスを、SV=1800/hrおよび反応温度380°Cの条件で10時間反応させた。その結果を後記表1に示す。

#### 【0017】比較例1

500mlのガラス製フラスコに蒸留水259mlを加

え、攪拌下に、メタバナジン酸アンモニウム12.3gを加えて加熱溶解させた後、モリブデン酸アンモニウム61.0g、ならびに亜酸26.3gおよびニオブ酸6.5gを180mlの蒸留水に溶解させたものを順次加え、50°Cの温度条件で30分攪拌を行った。得られたスラリーを、加熱濃縮し、さらに120°Cで3時間乾燥させ、窒素気流中、600°Cで2時間焼成し、Mo/V/Nbの原子比が1.0/0.3/0.1である触媒を得た。得られた触媒を16~30メッシュに粉碎した後、その1.5g(容積1.5ml)を、8mmφの石英製の反応官に充填して、実施例1と同様な条件で反応させた。その結果を後記表1に示す。

#### 【0018】比較例2

硝酸銅21.1gを追加した以外は比較例1と同様に調製して、Mo/Cu/V/Nbの原子比が1.0/0.25/0.3/0.1である触媒を得た。得られた触媒を用いて実施例1と同様な反応を行った。その結果を後記表1に示す。

#### 【0019】比較例3

20 硝酸ビスマス42.2gを追加した以外は比較例1と同様に調製して、Mo/Bi/V/Nbの原子比が1.0/0.25/0.3/0.1である触媒を得た。得られた触媒を用いて実施例1と同様な反応を行った。その結果を後記表1に示す。

#### 【0020】

##### 【表1】

	触媒組成	原料組成(容積%) プロパン/酸素/窒素/水蒸気	SV (hr <sup>-1</sup> )	反応温度 (°C)	プロパン転化率 (%)	アクリル酸選択率 (%)
実施例1	MoSb <sub>0.25</sub> V <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	44/7.0/26.3/62.3	1800	400	30.9	29.5
実施例2	MoSb <sub>0.25</sub> V <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	44/7.0/26.3/62.3	1800	410	34.1	23.3
実施例3	MoSb <sub>0.25</sub> V <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	44/7.0/57.5/31.2	1800	380	19.3	21.1
実施例4	MoSb <sub>0.25</sub> V <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	44/7.0/26.3/62.3	1800	380	21.5	6.8
比較例1	MoV <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	44/7.0/26.3/62.3	1800	400	21.1	0.8
比較例2	MoCu <sub>0.25</sub> V <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	44/7.0/26.3/62.3	1800	400	30.0	0.3
比較例3	MoBi <sub>0.25</sub> V <sub>0.3</sub> Nb <sub>0.1</sub> O <sub>x</sub>	44/7.0/26.3/62.3	1800	400	21.0	2.9

#### 【0021】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、プロパンま

たはイソブタンを原料として、一段階で目的とする(メタ)アクリル酸を高収率で製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
// C07B 61/00

識別記号 庁内整理番号  
300

F I  
C07B 61/00

300

技術表示箇所